

## MATERIAL HAVING LOW THERMAL EXPANSION AND DISCHARGE GAS FILTER USING THE SAME

Patent Number: JP8290963  
Publication date: 1996-11-05  
Inventor(s): NAGAI NOBUAKI; WADA SHINJI; MURANO YUICHI; IKEDA YUKINORI; WATANABE KOICHI  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☒ JP8290963  
Application Number: JP19950096399 19950421  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C04B35/46; B01D39/20; B01D46/00  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a low thermal expansion material having small thermal expansion coefficient, having high heat resistance, free from increase of thermal expansion coefficient by crystal decomposition after long-term heat treatment at high temperature and excellent in thermal shock resistance by selecting a material containing aluminum titanate as a main component and having a specific physical properties.

**CONSTITUTION:** This material consists essentially of aluminum titanate and has  $0.1 \times 10^{-6}$  to  $0.8 \times 10^{-6}$  / deg.C thermal expansion coefficient at 30-800 deg.C and  $1,400 \pm 50$  deg.C heat resistance and  $0.5 \times 10^{-6}$  to  $1.2 \times 10^{-6}$  / deg.C thermal expansion coefficient at 300-800 deg.C after carrying out heat treatment at 1,000-1,200 deg.C for 200hr. The material is obtained by adding two or more oxide compounds among SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, etc., to aluminum titanate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-290963

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/46			C 0 4 B 35/46	B
B 0 1 D 39/20			B 0 1 D 39/20	D
46/00	3 0 2		46/00	3 0 2

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-96399

(22) 出願日 平成7年(1995)4月21日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 永井 伸明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 和田 信二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 村野 雄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低熱膨張材料及びそれを用いた排ガスフィルター

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、熱膨張係数が小さく、耐熱温度が高く、高温での長時間熱処理後結晶分解による熱膨張係数の増加がなく耐熱衝撃性に優れた低熱膨張材料及びそれを用いた排ガスフィルターの提供を目的とする。

【構成】 本発明の低熱膨張材料は、チタン酸アルミニウムを主成分とし、30～800℃の熱膨張係数が $0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で、耐熱温度が $1400 \pm 50^{\circ}\text{C}$ である構成を有している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン酸アルミニウムを主成分とし、30～800℃の熱膨張係数が $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で、耐熱温度が $1400 \pm 50^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする低熱膨張材料。

【請求項2】チタン酸アルミニウムを主成分とし、1000～1200℃で200時間熱処理した後の30～800℃の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする低熱膨張材料。

【請求項3】前記チタン酸アルミニウムに $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 等のうち少なくとも2種以上含有されていることを特徴とする請求項1又は2の内いずれか1に記載の低熱膨張材料。

【請求項4】軸方向に多数形成されたセルと、前記セルの一方の開口端に閉塞された多数の前記セルを交互に閉塞する閉塞材と、を有し柱状に形成された排ガスフィルターであって、前記排ガスフィルターが請求項1乃至3の内いずれか1に記載の低熱膨張材料で形成されていることを特徴とする排ガスフィルター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低熱膨張材料及びそれを用いたディーゼル自動車等に搭載される排ガスフィルター及びそれを用いた排ガスフィルターに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、チタン酸アルミニウムは高融点を有し低熱膨張を示す唯一の材料であるが、緻密な焼結体が得られず機械的強度が小さいとともに1200℃以下で熱処理すると結晶分解を起こして熱膨張係数が大きくなるという問題点があり、このことがチタン酸アルミニウムの高温での用途を制限していた。

【0003】そこで、これらの問題点を解決するものとして、特公昭56-7996号公報（以下イ号公報と称す）には、チタン酸アルミニウムに対してジルコニウムのみを $\text{ZrO}_2$ に換算して5.0～10.0重量%含有してなる低熱膨張セラミックスが開示されている。また、特公昭56-35631号公報（以下ロ号公報と称す）には、 $\text{Sn}$ 成分を $\text{SnO}$ 、換算で1.5～2.0重量%、 $\text{SiO}_2$ を2～13重量%含むアルミニウムチタネート体が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、従来のチタン酸アルミニウムに比べ添加剤の使用により機械的強度及び高温での熱処理後の結晶分解は多少改善されたものの、イ号公報に開示された低熱膨張セラミックスでは、チタン酸アルミニウムの高温での用途に対してはまた熱膨張係数が $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と大きく、また、ロ号公報に開示されたアルミ

ニウムチタネート体では、10時間足らずの高温熱処理で結晶分解により熱膨張係数が序々に増加するという問題点を有していた。また、低熱膨張係数の材質を必要とする排ガスフィルターでは、一般に材質の熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上となると再生燃焼時の熱応力（サーマルストレス）によって排ガスフィルターが破壊する危険性が高くなり、このため、排ガスフィルターに前記イ号公報の低熱膨張セラミックスを使用するには極めて危険性を伴い、信頼性に欠けるという問題点を有していた。また、ディーゼル自動車等で高温で長時間連続して使用される排ガスフィルターでは、一般に材質が1000～1200℃で200時間熱処理した後の熱膨張係数が $1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上であると、再生燃焼を繰り返す内に耐熱衝撃性が劣化して前記熱応力によって破壊する虞があるので、前記ロ号公報のアルミニウムチタネート体では短時間で破壊する危険性が高くなるので、信頼性に欠けるという問題点を有していた。さらに、排ガスフィルターでは、材質の耐熱温度が1400℃より低いと再生燃焼時の異常燃焼によって溶損する虞があり、前記イ号公報又はロ号公報のものでは、信頼性に欠けるという問題点を有していた。

【0005】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、熱膨張係数が小さく、耐熱温度が高く、高温での長時間熱処理後結晶分解による熱膨張係数の増加がなく耐熱衝撃性に優れた低熱膨張材料を提供すること、及びそれを用いて熱膨張係数が小さく、耐熱温度が高く、高温での長時間熱処理後の結晶分解による熱膨張係数の増加がなく、耐熱衝撃性に優れたディーゼル自動車等に搭載される排ガスフィルターを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の請求項1に記載された低熱膨張材料は、チタン酸アルミニウムを主成分とし、30～800℃の熱膨張係数が $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で、耐熱温度が $1400 \pm 50^{\circ}\text{C}$ である構成を有しており、本発明の請求項2に記載された低熱膨張材料は、チタン酸アルミニウムを主成分とし、1000～1200℃で200時間熱処理した後の30～800℃の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である構成を有しており、本発明の請求項3に記載された低熱膨張材料は、請求項1又は2の内いずれか1において、前記チタン酸アルミニウムに $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 等のうち少なくとも2種以上含有されている構成を有しており、本発明の請求項4に記載された排ガスフィルターは、軸方向に多数形成されたセルと、セルの一方の開口端に閉塞された多数のセルを交互に閉塞する閉塞材と、を有し柱状に形成された排ガスフィルターであって、排ガスフィルターが請求項1乃至3の内いずれか1に記載の低熱膨張材料で形成されている構成を有している。

【0007】ここで、チタン酸アルミニウムとしては、酸化アルミニウム（アルミナ、 $Al_2O_3$ ）又は水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ 、 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ）と二酸化チタン（チタニア、 $TiO_2$ ）の各粉末の混合物、又は前述の混合物を $1400 \sim 1600^\circ C$ で仮焼したものが挙げられる。また、チタン酸アルミニウムを主成分とする低熱膨張材料とは、チタン酸アルミニウムに二酸化珪素（シリカ、 $SiO_2$ ）、三酸化二鉄（ $Fe_2O_3$ ）、酸化アルミニウム（アルミナ、 $Al_2O_3$ ）、二酸化チタン（チタニア、 $TiO_2$ ）、酸化マグネシウム（マグネシア、 $MgO$ ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 $ZrO_2$ ）、酸化ストロンチウム（ストロンチア、 $SrO$ ）、酸化バリウム（重土又はバライタ又はバリタ、 $BaO$ ）、酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）等の酸化物の内少なくとも2以上含有したものが好適に用いられる。前記酸化物の含有量としては、チタン酸アルミニウム100wt部に対し0.5wt部～25wt部、好適には1.5wt部～20wt部とされるのが好ましい。酸化物の含有量がチタン酸アルミニウム100wt部に対し1.5wt部より小さくなるにつれ $1000^\circ C \sim 1200^\circ C$ で熱処理した後このチタン酸アルミニウムを主成分とする低熱膨張材料が結晶分解を起こして熱膨張係数が増加する傾向が現れだし、0.5wt部より小さくなると特にその傾向が著しくなり、酸化物の含有量がチタン酸アルミニウム100wt部に対し20wt部より大きくなるにつれ熱膨張係数が増加し耐熱温度が低下する傾向が現れだし、25wt部より大きくなると特にその傾向が著しくなるので、いずれも好ましくない。

【0008】

【作用】この構成によって、チタン酸アルミニウムに $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 等の酸化物内少なくとも2以上を含有させたこと

により、チタン酸アルミニウムの結晶中に酸化物が固溶するか、又はチタン酸アルミニウムの結晶の周囲に酸化物が析出することで、チタン酸アルミニウム本来の特性である低熱膨張性や高耐熱性を維持したまま該低熱膨張材料の機械的強度が大きくなると共に熱処理による結晶分解が抑制されるので、該低熱膨張材料の $30 \sim 800^\circ C$ の熱膨張係数を $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6}/^\circ C$ で、かつ耐熱温度を $1400 \pm 50^\circ C$ とすることができ、また、 $1000 \sim 1200^\circ C$ で200時間熱処理した後の $30 \sim 800^\circ C$ の熱膨張係数を $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6}/^\circ C$ とすることができる。また、排ガスフィルターの材質として前述の低熱膨張材料を用いたことにより、排ガスフィルターの $30 \sim 800^\circ C$ の熱膨張係数を $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6}/^\circ C$ 、耐熱温度を $1400 \pm 50^\circ C$ 、さらに $1000 \sim 1200^\circ C$ で200時間熱処理した後の $30 \sim 800^\circ C$ の熱膨張係数を $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6}/^\circ C$ とすることができるので、結晶分解による熱膨張係数の増加等の虞れがなく耐熱衝撃性を著しく向上させることができる。

【0009】

【実施例】以下、本発明の一実施例について、図面等を参照しながら説明する。

【0010】（実施例1）酸化アルミニウムと二酸化チタンの各粉末の等モル混合物よりなるチタン酸アルミニウムと $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ を（表1）に示した比率になるように配合し、アルミナらい塊機（日陶科学社製；商品名ANM200WE S型）で60分間それぞれ混合してチタン酸アルミニウムを主成分とする混合粉末（以下チタン酸アルミニウム系混合粉末という）を作成した。

【0011】

【表1】

RUN NO.	配 合 比 率 (wt部)						
	チタン酸アルミニウム	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO
1	100	1.0	1.0	-	-	-	-
2	100	1.0	2.0	-	-	-	-
3	100	5.2	2.0	-	-	-	-
4	100	1.0	1.0	2.0	-	-	-
5	100	-	2.0	-	2.0	1.0	-
6	100	-	1.0	-	-	2.0	2.0
7	100	1.5	-	1.5	-	-	2.5
8	100	-	-	-	1.0	1.5	0.5
9	100	5.0	4.5	-	3.0	-	-
10	100	-	-	10.0	-	5.0	5.0
11	100	-	-	0.5	0.5	1.0	0.5
12	100	-	0.5	1.0	1.0	-	1.0
13	100	0.5	-	-	0.5	0.5	-

【0012】次に、得られたチタン酸アルミニウム系混合粉末、又はこのチタン酸アルミニウム系混合粉末を1200℃で2時間仮焼した後アルミナらい塊機（日陶科学社製；商品名ANM200WES型）で60分間粉碎して得たチタン酸アルミニウム系混合粉末100wt部に対して、10%のポリビニルアルコール溶液を12wt部加えた後、アルミナ製乳鉢中で混合して造粒粉末を得た。次いで、得られた造粒粉末を800 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、直径(φ)=30.0mm、厚み(t)=4~6mmの円盤状の成形体を作成した後、1450~1550℃の温度範囲内で焼成して各々焼成体を得た。次いで、

得られた焼成体を縦幅(a)=3~5mm、横幅(b)=3~5mm、高さ(h)=10~20mmの角柱状になるようにダイヤモンドカッターで加工し熱膨張係数の測定用試料を作成した。次いで、得られた試料について熱膨張計を用いて30~800℃の熱膨張係数を測定した。また、1000~1200℃で200時間熱処理した後の30~800℃の熱膨張係数を測定した。その結果を(表2)に示した。

【0013】

【表2】

RLN NO.	熱膨張係数 ( $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ )	1000 $^{\circ}\text{C}$ /200時間 熱処理後の熱膨 張係数 ( $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ )	1100 $^{\circ}\text{C}$ /200時間 熱処理後の熱膨 張係数 ( $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ )	1200 $^{\circ}\text{C}$ /200時間 熱処理後の熱膨 張係数 ( $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ )
1	0.1	0.3	0.5	0.5
2	0.1	0.2	0.4	0.4
3	0.3	0.9	1.1	1.0
4	0.1	0.3	1.0	0.8
5	0.3	0.5	0.8	0.6
6	0.4	0.6	0.8	0.7
7	0.5	0.8	1.1	0.9
8	0.7	0.9	1.2	0.9
9	0.6	0.7	1.1	0.9
10	0.8	1.0	1.2	1.0
11	0.7	0.9	1.2	1.1
12	0.8	1.1	1.2	1.2
13	0.4	0.8	0.9	1.0

【0014】この(表2)から明らかなように、本実施例の低熱膨張材料は、30～800 $^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、かつ1000～1200 $^{\circ}\text{C}$ で200時間熱処理した後の30～800 $^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数が $1.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがわかった。さらに本実施例の低熱膨張材料は電気炉を用いた耐熱試験の結果、1400 $^{\circ}\text{C}$ の耐熱温度を有していることがわかった。

【0015】以上のように本実施例によれば、熱膨張係数が小さく、耐熱温度が高く、高温における長時間熱処理後の熱膨張係数の増加がなく耐熱衝撃性に優れた低熱膨張材料が得られることがわかった。また、チタン酸アルミニウム系化合物として特性を損なわない範囲において $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 等の内少なくとも2以上を含有するものであれば差し支えない。

【0016】(実施例2)図1は本発明の第2実施例における排ガスフィルターの外観斜視図であり、図2は本発明の第2実施例における排ガスフィルターの要部断面図である。1は本発明の第2実施例における排ガスフィルター、2はセル、3は閉塞材、4は排ガス流入口、5

は浄化ガス流出口である。図1及び図2から明らかなように、本実施例の排ガスフィルター1は、柱状をなし、内部に排ガスの入口側22から出口側23に向けて軸方向に多数のセル2が形成され、このセル2は排ガスの入口側22から出口側23のいずれか一方が交互に閉塞材3により閉塞されている構造を有していることがわかった。

【0017】以上のように構成された本実施例の排ガスフィルターについて、以下その製造方法を説明する。チタン酸アルミニウム100wt部に対して $\text{SiO}_2$ を5.2wt部、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を2wt部それぞれ含有するチタン酸アルミニウム系化合物よりなる低熱膨張材料と、メチルセルロース系の結合剤と、高分子エステル系の潤滑剤と、ポリエチレン系の造孔剤と、水と、を(表3)に示した比率になるように配合し高速ミキサー(宮崎鉄工社製;商品名MHS-165型)で3分間混合した後、混練機(宮崎鉄工社製;商品名MP-100-1型)で30～120分間混練して押し出し成形用塊状物を得た。

【0018】

【表3】

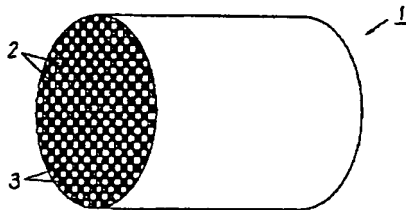
	配合比率 (wt部)
低熱膨張材料	100
結合剤	15
潤滑剤	3
造孔剤	30
水	25

【0019】次に、得られた塊状物を真空押し出し成形機（宮崎鉄工社製；商品名MV-FM-A-1型）を用いて直径（ $\phi$ ）=170mm、高さ（h）=180mmの軸方向に多数のセルを有する柱状成形体を作成した後、この成形体を乾燥機（ヤマト社製；商品名DF61）を用いて80～100℃の温度で24時間乾燥した。次いで、乾燥した成形体を電気炉（モトヤマ社製；商品名昇降式カンタルスーパー炉）を用いて1450～1550℃の温度範囲内で焼成して焼成体を作成し、この焼成体の両端のセルのいずれか一方を交互に閉塞材により閉塞して、加工し、図1に示す本実施例の排ガスフィルター1を作成した。

【0020】本実施例の低熱膨張材料も実施例1と同様に30～800℃の熱膨張係数が $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、かつ1000～1200℃で200時間熱処理した後の30～800℃の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であった。さらに電気炉を用いた耐熱試験の結果1400±50℃の耐熱温度を有していることがわかった。

【0021】以上のように本実施例によれば、熱膨張係数が小さく、耐熱温度が高く、高温における長時間熱処理後の熱膨張係数の増加がなく、耐熱衝撃性に優れた排ガスフィルターが得られることがわかった。また、本実\*

【図1】



\* 施例においてチタン酸アルミニウム系化合物として特性を損なわない範囲において、チタン酸アルミニウムに $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 等の内少なくとも2以上を含有するものであれば、差し支えない。

【0022】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、以下の優れた効果を奏する。すなわち、

①チタン酸アルミニウムに $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 等の内少なくとも2以上を含有することにより、30～800℃の熱膨張係数が $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と熱膨張係数が小さく、また、耐熱温度が $1400 \pm 50^\circ\text{C}$ と高く、さらに、1000～1200℃で200時間熱処理した後の30～800℃の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の高温での長時間熱処理後結晶分解による熱膨張係数の増加を防止することができる耐熱衝撃性に優れた低熱膨張材料を実現することができるものである。

②熱膨張係数が小さく、耐熱温度が高く、高温での長時間熱処理後の結晶分解による熱膨張係数の増加がなく、耐熱衝撃性に優れた信頼性に優れた排ガスフィルターを実現することができるものである。

【図面の簡単な説明】

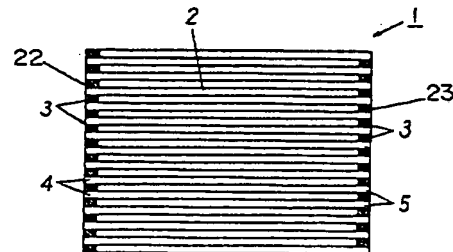
【図1】本発明の第2実施例における排ガスフィルターの外観斜視図

【図2】本発明の第2実施例における排ガスフィルターの要部断面図

【符号の説明】

- 1 排ガスフィルター
- 2 セル
- 3 閉塞材
- 4 排ガス流入口
- 5 浄化ガス流出口

【図2】





フロントページの続き

(72)発明者 池田 幸則

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 渡辺 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**